



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07F 11/00, C07C 2/32, C07B 61/00, B01J 31/22	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/15940 (43) 国際公開日 1994年7月21日 (21.07.94)		
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="99 338 808 1150"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00033</p> <p>(22) 国際出願日 1994年1月13日 (13. 01. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/3702 1993年1月13日 (13. 01. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤治仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP] 中島晴美 (NAKASHIMA, Harumi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス 4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> <td data-bbox="808 338 1518 1150"></td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00033</p> <p>(22) 国際出願日 1994年1月13日 (13. 01. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/3702 1993年1月13日 (13. 01. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤治仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP] 中島晴美 (NAKASHIMA, Harumi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス 4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00033</p> <p>(22) 国際出願日 1994年1月13日 (13. 01. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/3702 1993年1月13日 (13. 01. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤治仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP] 中島晴美 (NAKASHIMA, Harumi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス 4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>				
<p>(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN OLIGOMER</p> <p>(54) 発明の名称 オレフィンオリゴマーの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing a reduced chromium complex by reducing at least one compound selected from among chromium (III) and chromium (IV) compounds each having an oxygen anion as the ligand with a reducing agent in the presence of an electron donor into a chromium (II) compound; a process for producing a reduced chromium complex catalyst by mixing an electron donor, at least one compound selected from among chromium (III) to chromium (VI) compounds each having an oxygen anion as the ligand, a reducing agent, and an aluminumoxy compound; and a process for producing an olefin oligomer by the reaction of an olefin in the presence of the obtained reduced chromium complex catalyst. This process enables hexene-1 and octene-1 useful as comonomers of linear low-density polyethylene (L-LDPE) to be produced selectively and efficiently.</p>				

電子供与剤の共存下で、酸素アニオンを配位子とする三価のクロム化合物及び四価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種を還元剤でクロムを二価に還元して錯体を得る還元クロム錯体の製造方法、電子供与剤、酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種、還元剤及びアルミニウムオキシ化合物を混合することを特徴とする還元クロム錯体触媒の製造方法、及び上記還元クロム錯体触媒の存在下で、オレフィンを反応させることを特徴とするオレフィンオリゴマーの製造方法を提供するものであり、これにより、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）のコモノマーとして有用なヘキセン-1とオクテン-1とを選択的に効率よく製造することができる。

BEST AVAILABLE COPY

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

オレフィンオリゴマーの製造方法

技術分野

本発明はオレフィンオリゴマーの製造方法、該製造方法に用いる還元クロム錯体触媒の製造方法及び還元クロム錯体の製造方法に関し、さらに詳しくは、特に線状低密度ポリエチレン（ L-LDPE ）のコモノマーとして有用なヘキセン-1とオクテン-1とを選択的に効率よく製造しうるオレフィンオリゴマーの製造方法、該製造方法に用いる還元クロム錯体触媒の製造方法及び還元クロム錯体の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、炭素数 4 ～ 12 の α -オレフィン、特にヘキセン-1 及びオクテン-1 などは、線状低密度ポリエチレン（ L-LDPE ）のコモノマーとして有用な化合物であることが知られており、そしてこれらの α -オレフィンはエチレンのオリゴマー化などによって製造しうることも知られている。

エチレンのオリゴマー化技術には、工業化されたものとして、シュルツ・フローリ則に則ったオリゴマー製造技術とポアソン分布で表されるオリゴマー製造技術とがある。前者の技術では、オリゴマーの分子量分布を α 値で表示しているが、 α 値が 0.5 の場合はブテン-1 の生成量が多く、0.7 では炭素原子数 10 以上の高分子量の α -オレフィンの生成量が多く、 L-LDPE 用のコモノマーを選択的に製造することができない。

一方、後者の技術では、比較的选择的に炭素原子数 6 又は 8 の α -オレフィンを製造することができる。しかし、本技術を採用するエチル社のオリゴマー製造技術、いわゆる改良エチル法を詳細に解

析すると、生成した炭素原子数 4 のオレフィンをリサイクルしたり、反応工程をアルキル工程と置換工程の二段階に分ける他、触媒を量論に使用しなければならないなど複雑なプロセスとなっている。

すなわち、ここで取り上げたエチレンのオリゴマー化技術は古くから知られている技術であるが、ポリマーの生成が抑制できなかったり、固体酸触媒を併用しないと活性増大が図れないなど、オリゴマー製造技術としては、多くの課題を抱えたものである。

上記のようなオリゴマー製造技術においては、従来、オレフィンのオリゴマー化触媒として、クロム元素を用いるエチレンの三量化触媒が知られていた。しかしながら、例えば特公平 4 - 6 6 4 5 7 号公報に開示されるクロムカルボキシレート系触媒の場合は、オリゴマーの生成がヘキセン-1 のみであり、しかも触媒活性が低いものであった。また、特開平 3 - 1 1 5 4 0 6 号公報に開示されるクロムピロリド系触媒の場合はポリマーの生成量を数%以下に低減するものの、反応速度が遅いという問題があった。このような反応速度の増大を図るためには固体酸の使用が必要となるが、この際、炭化水素溶媒に不溶な固体酸を反応に用いた場合は、反応の後処理に濾過処理工程が加わるうえ、固体酸の調製及び粉末の添加等、プロセス構築が困難であった。

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、特に線状低密度ポリエチレン (L-LDPE) のモノマーとして有用なヘキセン-1 とオクテン-1 とを、オレフィン、特にエチレンのオリゴマー化により、選択的に効率よく製造しうる工業的に有利なオレフィンオリゴマーの製造方法、該製造方法に用いる還元クロム錯体触媒及びその還元

クロム錯体の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

本発明は、電子供与剤の共存下で、酸素アニオンを配位子とする三価乃至六価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種を還元剤でクロムの価数を二価に還元して錯体を得る還元クロム錯体の製造方法、電子供与剤、酸素アニオンを配位子とする三価乃至六価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種、還元剤及びアルミニウムオキシ化合物を混合することを特徴とする還元クロム錯体触媒の製造方法、および上記の製造方法を用いて得られた還元クロム錯体触媒の存在下で、オレフィンを反応させることを特徴とするオレフィンオリゴマーの製造方法、を提供するものである。

本発明の方法において、還元クロム錯体の製造に用いられる酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物、好ましくは三価又は四価のクロム化合物としては、特に制限なく、例えば、クロム(3) トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(3) トリス(シクロヘキシルカルボキシレート)などのカルボキシレート、トリスアセチルアセトナトクロム、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)クロムなどの β -ジケトンのキレート塩、クロム(4) テトラエトキシド、クロム(4) テトラ-*n*-ブトキシドなどのアルコラートなどが挙げられる。これらのクロム化合物は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の還元クロム錯体の製造においては電子供与剤が用いられる。このような電子供与剤としてはクロム中心に電子を供与できる物質であればよく、例えばテトラヒドロフラン、ピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジエチレングリコー

ルジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどの鎖状エーテル類、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2 H-ピランなどの環状のビニルエーテル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの鎖状のビニルエーテル類、2, 5-ジヒドロフラン、5, 6-ジヒドロ-2 H-ピランなどの環状のアリルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの鎖状のアリルエーテル類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族アミン類、ピリジン、ピコリンなどの芳香族アミン類、2-オキサゾリン、6 H-1, 2, 4-オキサジアジンなどの複素環式化合物などが挙げられる。これらの中でも、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2 H-ピランなどが好ましく用いられる。これらの電子供与剤は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において用いられる還元剤としては、前記酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物を還元しうる物質であればよいが、好ましくは、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛などの有機亜鉛、リチウムアルミニウムハイドライド、ソジウムボロハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ナトリウムハイドライド、リチウムハイドライドなどのハイドライド、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウムなどの金属、その他三価乃至は六価のクロム化合物を還元する作用を有する、無機ないし有機化合物などが用いられる。特に好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニ

ウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウムが用いられる。

本発明における還元クロム錯体の製造方法は、空气中で安定な三価乃至は六価のクロム化合物を原料として、比較的多量の電子供与剤の共存下に二価に還元することで、不安定な二価クロム錯体を効率よく提供することにある。

この還元クロム錯体の製造方法における各成分の配合量としては特に限定されるものではないが、電子供与剤はクロム化合物に対して、モル比で20以上、好ましくは20～10000、より好ましくは30～5000である。この電子供与剤を10のモル比以下で用いた場合、得られる還元クロム錯体は凝集しやすくなり好ましくない。

また還元剤はクロム化合物に対して、モル比で1～10000、好ましくは1～2000の範囲で用いられる。ここで還元剤の使用量は、原料の三価乃至は六価のクロム化合物が二価に還元されるに十分な量が用いられ、還元剤の種類によって適宜決定される。なおこの還元工程は、電子供与剤の共存下で行われるので、還元クロム錯体は凝集が防止され均一性に優れたものが得られる。この場合還元は多段還元法を採用することにより、より均一性を向上させることができる。

次に、本発明における還元クロム錯体触媒の製造においては、上記クロム化合物、電子供与剤及び還元剤と共に助触媒としてアルミニウムオキシ化合物を用いる。このアルミニウムオキシ化合物としては、アルミニウム原子に結合した1～3個の酸素原子を有するものが好ましく用いられ、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキル

アルミニウムを水で加水分解するに際し、水の添加量をアルミニウム化合物に対して等モル未満、好ましくはモル比で0.2～0.95、更に好ましくは0.3～0.8とする低加水分解アルミノキサン類、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを、それと略等しいモル数の水で加水分解して得られるアルミノキサン類、などが挙げられる。即ち、アルミニウムオキシ化合物として、水／アルキルアルミニウム＝0.2～1.1（モル比）の割合で反応したアルミニウムオキシ化合物が好ましい。これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に係る還元クロム錯体触媒の製造方法における各成分の配合量は、特に限定されるものではないが、電子供与剤、還元剤とクロム化合物の配合量は、前記還元クロム錯体の製造方法で述べたものと実質的には変わらない。即ち、電子供与剤はクロム化合物に対し、モル比で20以上、好ましくは20～10000、より好ましくは30～5000、また、還元剤はクロム化合物に対し、モル比で1～10000、好ましくは1～2000の範囲で用いられる。また、助触媒としてのアルミニウムオキシ化合物は、クロム化合物に対して、アルミニウムに対するモル比で1～10000、好ましくは5～5000の範囲で用いられる。

また、触媒の製造は種々の方法で行うことができるが、具体的には以下の四つの方法が挙げられる。

(1) 酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物と電子供与剤の混合溶液に、水で加水分解した有機アルミニウム化合物：低加水分解アルミノキサン（水／アルミニウムのモル比：0.8以下で未反応有機アルミニウム化合物が残存するもの）を添加し

クロムの価数を二価に還元して、還元クロム錯体触媒を得る。

(2) 酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物と電子供与剤の混合溶液に、水で加水分解した有機アルミニウム化合物：アルミノキサン（水／アルミニウムのモル比：0.8～1.1で未反応有機アルミニウム化合物が少ないもの）を添加し、更に還元力を有する有機アルミニウム化合物を加え、クロムの価数を二価に還元した還元クロム錯体触媒を得る。

(3) 酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物と電子供与剤の混合溶液に、予め、還元力を有する有機アルミニウム化合物を加え、クロムの価数を二価に還元した還元クロム錯体とし、アルミニウムオキシ化合物：アルミノキサン（水／アルミニウムのモル比：0.8～1.1で未反応有機アルミニウム化合物が少ないもの）を添加して還元クロム錯体触媒を得る。

(4) 酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物と電子供与剤の混合溶液に、予め還元力を有する有機アルミニウム化合物を加え、クロムの価数を二価に還元した後、水で加水分解した有機アルミニウム化合物：低加水分解アルミノキサン（水／アルミニウムのモル比：0.8以下で未反応有機アルミニウム化合物が残存するもの）を添加して、クロム錯体触媒を得る。

これらの製造方法の中でも、(1)、(4)の低加水分解アルミノキサンを用いる方法が好ましい。

なお、電子供与剤としてビニルエーテル類を用いた場合には、還元が比較的容易に進行するため、アルミニウムオキシ化合物として低加水分解アルミノキサンを用いる場合には、残存する有機アルミニウム化合物によって十分三価乃至は六価のクロム化合物の還元が生じるため、新たな還元剤の添加は不要な場合もある。

また、この還元クロム錯体触媒の製造においては、電子供与剤はクロム化合物の還元時において重要な役目を有するので、触媒としての使用においては、適宜一部を留去してオリゴマー化反応に最適な電子供与剤量に調整することができる。

本発明のオレフィンオリゴマーの製造方法において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレン、ペンテン-1、ペンテン-2、ヘキセン-1、ヘキセン-2、ヘキセン-3、ヘプテン-1、ヘプテン-2、ヘプテン-3、各種オクテン類及びこれらの混合物などが挙げられるが、これらの中で α -オレフィン、特にエチレンが好適である。

上記オレフィンの重合においては通常不活性溶媒が用いられる。このような不活性溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は一種用いてもよく、又二種以上を混合して用いてもよい。

また、反応温度は、通常-10～200℃、好ましくは20～150℃の範囲で選ばれ、本発明においては、使用する電子供与剤の種類によって、その最適の反応温度は異なる。例えば電子供与剤として前記ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を用いる場合は50～150℃、好ましくは80～130℃の反応温度が好ましく、電子供与剤として前記環状あるいは鎖状のビニルエーテル類を用いる場合は-10～100℃、好ましくは20～80℃の反応温度が好ましい。反応圧力は、通常大気圧

ないし 200 kg/cm^2 、好ましくは $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で選ばれる。さらに、触媒の仕込み量はクロム濃度が $10^{-3} \sim 50$ ミリモル／リットル、好ましくは $10^{-2} \sim 5$ ミリモル／リットルの範囲となるように選ばれる。

本発明の方法は、エチレンを原料に用いてヘキセン-1 とオクテン-1 とを同時に製造するのに、好ましく適用される。すなわち、触媒の製造条件及び反応条件を適宜選択することにより、線状低密度ポリエチレンのコモノマーとして有用なヘキセン-1 とオクテン-1 とを選択的に効率よく製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

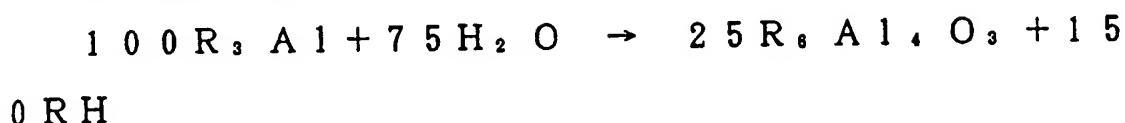
調製例 1

低加水分解アルミノキサン（助触媒 A）の調製

攪拌機を備えた容積 500 ミリリットルのセパラブル三つ口フラスコ内を窒素ガスで置換したのち、トルエン 150 ミリリットルを加え、フラスコの内容物を氷水浴で冷却した。次に、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）75 ミリリットル（58.95 g）をシリンジに取り、フラスコに注入し、氷水浴下攪拌を継続しながら、10 分間保持したのち、硫酸アルミニウム・15 水塩 9.32 g を 10 分間かけて添加した。

その後、氷水浴で 1 時間攪拌したのち、 20°C の水浴に変えて発生するガス量を調節しながら、5 時間かけて 40°C まで昇温した。液中からガスの発生が収まったのち、0.1 torr の真空下でトルエンを留出させた。このようにして、低加水分解アルミノキサン 34.7 g が得られた。

なお、加水分解率の計算は、次式に従って行った。



上記加水分解条件では、平均してアルミニウムの四量体（平均）からなる低加水分解アルミノキサンが得られることになる。

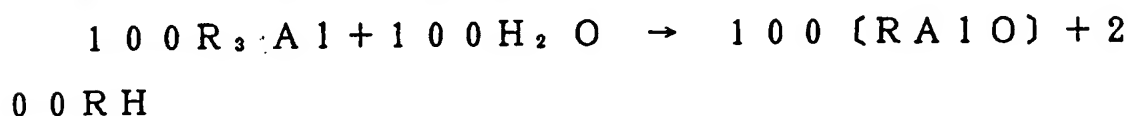
この低加水分解アルミノキサンをシクロヘキサンで希釈し、1.2 モル／リットルの溶液を調製した。

調製例 2

トリイソブチルアルミノキサン（助触媒 B）の調製

調製例 1 において、硫酸アルミニウム・15 水塩の使用量を 9.32 g から 12.43 g に変えた以外は、調製例 1 と全く同様な操作を行い、トリイソブチルアルミノキサン 28.0 g を得た。

なお、加水分解率の計算は次式に従って行った。



上記加水分解条件では、理論的には分子量 1000 以上のアルミノキサンが得られる。

このアルミノキサンをシクロヘキサンで希釈し、1.2 モル／リットル溶液を調製した。

調製例 3

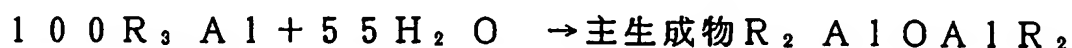
低加水分解アルミノキサン（二量体）の調製

攪拌機を備えた内容積 500 ミリリットルのセバラブル三つ口フラスコ内を窒素ガスで置換したのち、トルエン 150 ミリリットルを加え、フラスコの内容物を氷水浴で冷却した。次に、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）75 ミリリットル（58.95 g）をシリンジに取り、フラスコに注入し、氷水浴下、攪拌を継続しながら

ら、10分間保持したのち、硫酸アルミニウム・15水塩 6.84 gを10分間かけて添加した。

その後、氷水浴で1時間攪拌した後、20ccの水浴に変えて発生するガス量を調節しながら、5時間かけて40℃まで昇温した。液中からガスの発生が収まったのち、真空下でトルエンを留出させた。このようにして、低加水分解アルミノキサン44.7gが得られた。

なお、加水分解率の計算は、次式に従って行った。



上記加水分解条件では、平均してアルミニウムの二量体（平均）からなる低加水分解アルミノキサンが得られることになる。

この低加水分解アルミノキサンをシクロヘキサンで希釈し、1.33モル／リットルの溶液を調製した。

実施例 1

脱水・脱酸素した200ミリリットルの三角フラスコに、窒素気流下、クロム(3)トリス(2-エチルヘキサノエート(STRENGTH CHEMICALS, INC製)のシクロヘキサン溶液(0.011Crモル／リットル)(C液)を0.45ミリリットル入れた。次に、別途に用意した100ミリリットルの三角フラスコに2,3-ジヒドロフラン0.07gを入れ、これにシクロヘキサン42.5ミリリットルを加えた(これをD液とする)。

次いで、C液を攪拌しながらD液をC液中に滴下した。攪拌しながら、C・D液混合物中に調製例1で得られた助触媒Aの溶液6.7ミリリットルを添加し、触媒液を調製した。このときの全液量は50ミリリットルで、クロム濃度は0.1ミリモル／リットルである。

次に、充分に脱気・乾燥した内容積 200 ミリリットルのオートクレーブに上記触媒液を投入したのち、内容物を 200 r p m にて攪拌し、40℃まで昇温した。反応温度 40℃に保持したまま、エチレングスを送入し、 $35 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の圧を保持した。1 時間反応した後、冷却し脱圧した。反応液からポリマーをろ別後、生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキセン-1, オクテン-1 及び炭素数 10~20 のオリゴマーが、それぞれ 1.94 g, 0.54 g 及び 0.13 g 得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1 が 74.3% で、オクテン-1 が 20.3% であった。

実施例 2

実施例 1 においてクロム液 (C 液) を 2.25 ミリリットル、2, 3-ジヒドロフランを 0.14 g、助触媒 A の溶液を 10.0 ミリリットル及び反応時間を 1.5 時間とした以外は、全く実施例 1 と同様に実施した。

反応液からポリマーをろ別後、生成物を分析したところ、ヘキセン-1, オクテン-1 及び炭素数 10~20 のオリゴマーが、それぞれ 0.71 g, 0.33 g 及び 0.01 g 得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1 が 67.6%, オクテン-1 が 31.4% であった。

実施例 3

実施例 1 において、2, 3-ジヒドロフランの代わりに 3, 4-ジヒドロ-2H-ピランを用い、かつこのピランを 0.336 g, クロム液 (C 液) を 2.25 ミリリットル、助触媒 A の溶液を 6.7 ミリリットル及び反応時間を 45 分とした以外は、全く実施例 1 と同様に実施した。

反応液からポリマーをろ別後、生成物を分析したところ、ヘキセン-1，オクテン-1及び炭素数10～20のオリゴマーが、それぞれ1.97g，0.28g及び0.07g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が84.9%，オクテン-1が12.1%であった。

実施例 4

実施例 1 において、2，3-ジヒドロフランの代わりにエチルビニルエーテルを用い、かつこのエーテルを0.288g，クロム液（C液）を2.25ミリリットル、助触媒 A の溶液を6.7ミリリットル及び反応時間を3.5時間とした以外は、全く実施例 1 と同様に実施した。

反応液からポリマーをろ別後、生成物を分析したところ、ヘキセン-1，オクテン-1及び炭素数10～20のオリゴマーが、それぞれ0.58g，0.17g及び0.02g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が75.3%，オクテン-1が22.0%であった。

実施例 5

実施例 1 において、2，3-ジヒドロフランの代わりに2，5-ジヒドロフランを用い、かつこのフランを0.07g，クロム液（C液）を2.25ミリリットル、助触媒 A の溶液を5.0ミリリットル及び反応時間を1.5時間とした以外は、実施例 1 と全く同様に実施した。

反応液からポリマーをろ別後、生成物を分析したところ、ヘキセン-1，オクテン-1及び炭素数10～20のオリゴマーが、それぞれ1.76g，0.22g及び0.02g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が88.0%，オクテン-1が11.0%であ

った。

実施例 6

脱水・脱酸素した三角フラスコに、クロム(3) トリス(2-エチルヘキサノエート)のシクロヘキサン溶液(0.10 Crモル/リットル)(E液) 8ミリリットルを入れ、これに2, 3-ジヒドロフラン0.144 gを添加した(得られた溶液をF液とする)。次いで、調製例2で得られたイソブチルアルミノキサンのシクロヘキサン溶液(助触媒Bの溶液) 13.3ミリリットルとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(1.0モル/リットル) 4.0ミリリットルとを、上記F液に滴下した。このようにして得られた触媒液にシクロヘキサンを加え、全液量を50ミリリットルとした。

次に、十分に脱気・乾燥した内容積200ミリリットルのオートクレーブに上記触媒液を投入したのち、内容物を200rpmにて攪拌し、40℃まで昇温した。反応温度40℃に保持したまま、エチレングスを送入し、9kg/cm²・Gの圧を保持した。5.5時間反応したのち、冷却し脱圧した。反応液からポリマーをろ別後生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキセン-1, オクテン-1及び炭素数10~20のオリゴマーが、それぞれ0.68g, 0.23g及び0.04g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が71.6%, オクテン-1が24.2%であった。

実施例 7

実施例6において、触媒Bの溶液を6.7ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液を8ミリリットルとし、かつオートクレーブを氷水浴に浸し、反応温度を10℃とした以外は、実施例6と全く同様にして実施した。2時間反応させたのち、反応を止め、内容物を分析した。

分析の結果、ヘキセン-1、オクテン-1及び炭素数10～20のオリゴマーが、それぞれ0.16g、0.10g及び0.14g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が40.0%、オクテン-1が25.0%であった。

実施例 8

実施例 6 において、クロム(3) トリス(2-エチルヘキサノエート)の代わりにクロム(3) トリス(アセチルアセトナト)を用い、かつ2, 3-ジヒドロフランを0.288gとした以外は、実施例 6 と全く同様にして実施した。2時間反応させたのち、反応液を分析したところ、ヘキセン-1、オクテン-1及び炭素数10～20のオリゴマーが、それぞれ0.56g、0.17g及び0.21g得られた。オリゴマー生成物の選択率はヘキセン-1が59.6%、オクテン-1が18.1%であった。

実施例 9

脱水・脱酸素した100ミリリットルのシュレンク管に、窒素気流下、2-エチルヘキサン酸クロム(価数3)0.24g(0.5ミリモル)とジメトキシエタン46g(360ミリモル)を注入した。次に、シュレンク管を80℃のシリコン・オイル浴に浸し、管内の液に、窒素気流下、1モル/リットルのTIBAのシクロヘキサン溶液5ミリリットル(5ミリモル)を徐々に滴下した。滴下後、10分経過した後、オイル浴を60℃に下げ、シュレンク管内のジメトキシエタンを減圧下、留去した。内溶液が約5ミリリットルとなったところで、ジメトキシエタンを内溶液に追加添加し、そして濃縮を繰り返し、最終的に内容物を約5ミリリットル(ジメトキシエタン50ミリモル)とした。

次に、このようにクロム錯体を部分還元処理した錯体液をシクロ

ヘキサンで希釈し、全錯体液量を50ミリリットルとした。そして、脱水・脱酸素した200ミリリットルの三角フラスコに、窒素気流下、上記クロム錯体3ミリリットル、調製例3で調製した部分加水分解アルミノキサンを3.0ミリリットル（アルミニウム：4ミリモル）、シクロヘキサン43.7ミリリットルをそれぞれ混合して、触媒液（全アルミニウム量：4.3ミリモル）を得た。触媒液は、最終的には緑色（クロム価数3）から黄褐色（クロム価数2）に変色した。

本還元クロム錯体触媒の製造例では、アルミニウムオキシ化合物の添加前と添加後の二段階還元処理を行うことにより、二価クロム錯体の凝集をより抑制するものである。

次に、十分に脱気・乾燥した内容積200ミリリットルのオートクレーブに上記触媒液50ミリリットルを投入したのち、内容物を200rpmにて攪拌し、100℃まで昇温した。反応温度100℃に保持したまま、エチレンガスを送入し、35kg/cm²・Gの圧を保持した。23分間反応したのち、冷却し脱圧した。この時の反応液のクロム量は30マイクロモル、ジメトキシエタン量は3ミリモルである。反応液からポリマーをろ別後、生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンの全反応量は4.07gでヘキセン-1、オクテン-1及びポリマーが各々3.13g、0.12g、0.82g得られた。各生成物の選択率はヘキセン-1が77重量%、オクテン-1が3重量%、ポリマーが19重量%であった。

比較例 1

2-エチルヘキサン酸クロム（価数3）0.25g（0.5ミリモル）とジメトキシエタン6.3g（50ミリモル）をシクロヘキサンに

溶解し、全量を50ミリリットルとした。このクロム錯体液を有機アルミニウム化合物による還元処理を施さないで、3ミリリットル（クロム：30マイクロモル、ジメトキシエタン：3ミリモル）採取し、脱水・脱酸素した200ミリリットルの三角フラスコに加えた。次に、TIBAと水のモル比を1に合わせ、有機アルミニウム化合物を加水分解して得られたアルミニウムオキシ化合物のシクロヘキサン溶液3.2ミリリットル（アルミニウム：4.3ミリモル）、シクロヘキサン43.7ミリリットルをそれぞれ混合して緑色触媒液50ミリリットルを得た。そして、実施例1と全く同様にして、上記触媒液をオートクレーブに注入し、エチレンの反応を行ったが、反応は全く起きなかった。

実施例 10

実施例9において、還元処理したクロム錯体の希釈液の混合量3ミリリットルを2ミリリットルに代えた以外は、実施例9と全く同様にして触媒液を調製し、エチレンの反応を行った。反応開始86分後、反応を停止し内容物を分析したところ、エチレンの全反応量は3.95gで、ヘキセン-1、オクテン-1及びポリマーが各々2.81、0.15g、0.99g得られた。また、各生成物の選択率は、ヘキセン-1が71重量%、オクテン-1が4重量%、ポリマーが25重量%であった。

実施例 11

実施例10において、調製例3で調製した部分加水分解有機アルミニウムの量3.0ミリリットル（アルミニウム：4ミリモル）を4.5ミリリットル（アルミニウム：6ミリモル）に代えた以外は、実施例10と全く同様にして触媒液を調製し、エチレンの反応を行った。反応開始139分後、反応を停止し内容物を分析したところ、

エチレンの全反応量は3.94 gで、ヘキセン-1、オクテン-1及びポリマーが各々2.21、0.15 g、1.58 g得られた。また、各生成物の選択率は、ヘキセン-1が56重量%、オクテン-1が3重量%、ポリマーが40重量%であった。

参考例 1

実施例 10において、調製例 3で調製した部分加水分解アルミニウムの量3.0ミリリットル（アルミニウム：4ミリモル）を2.3ミリリットル（アルミニウム：3ミリモル）に代えた以外は、実施例 10と全く同様にして触媒液を調製し、エチレンの反応を行った。反応開始120分後降温し、内容物を分析したが、ポリマーがトレース量検出されたのみであった。なお、調整した触媒の色は三価クロムカルボン酸錯体特有の緑であり、反応終了後の液も同様に緑であり、還元されていないものであった。

実施例 12

脱水・脱酸素した200ミリリットルの三角フラスコに、窒素気流下、2-エチルヘキサン酸クロム（価数3）のシクロヘキサン溶液（A液）を0.45ミリリットル（クロム含量5マイクロモル）注入した。次に、別途用意した三角フラスコに2,3ジヒドロフラン0.14 g（2ミリモル）を秤量した。これにシクロヘキサン42.8ミリリットルを加えた（B液）。そして、A液を攪拌しながら、B液をA液に滴下した。攪拌を継続しながら、A液とB液の混合液中に、更に調製例 3で得られた部分加水分解有機アルミニウムを6ミリリットル（アルミニウム：8ミリモル）添加した。このようにして得られた触媒液は、クロムカルボン酸塩特有の緑色（クロム価数3）から黄土色（クロム価数2）に変色した（部分加水分解有機アルミニウム化合物には、加水分解されていない未反応のTIBAが

含まれ、これによりクロム化合物が還元された)。

次に、反応温度を100℃から40℃に代えた以外は実施例9と同様にして、触媒液50ミリリットルをオートクレーブに注入し、エチレンの反応を行った。この時の触媒液のクロム量は5マイクロモル、ジヒドロフラン量は2ミリモルである。反応開始後102分で反応を停止し、冷却した。その結果、エチレンの全反応生成物が5.0gでヘキセン-1、オクテン-1及びポリマーが各々2.9g、0.25g、1.85g得られた。各生成物の選択率はヘキセン-1が58重量%、オクテン-1が5重量%、ポリマーが37重量%であった。

実施例13

実施例9において、100ミリリットルのシュレンク管に、2-エチルヘキサン酸(価数3)0.24g(0.5ミリモル)とジメトキシエタン0.63g(5.0ミリモル)を注入した。次にシュレンク管を80℃のシリコンオイル浴に浸し、1モル/リットルのTiBAのシクロヘキサン溶液5ミリリットル(5ミリモル)を徐々に滴下した。滴下後、そのまま10分間80℃に保ち、それから室温まで冷却した。

次に、このようにクロム錯体を部分還元した錯体液をシクロヘキサンで希釈し、全量を50ミリリットルとした。以降の実験操作は実施例9と同様に行った。

反応は、4.5時間要した。このときの反応液のクロム量は30マイクロモル、ジメトキシエタン量は0.3ミリモルであった。エチレンの全反応量は、3.87gでヘキセン-1、オクテン-1およびポリマーは各々1.74g、0.10g、2.03g得られた。各生成物の選択率は、ヘキセン-1が45重量%、オクテン-1が3重量%、

ポリマーが 52 重量%であった。

この実施例では、ジメトキシエタンの使用量が少なく、実施例 9 に比較して反応時間が遅く、しかもオリゴマー収率も低い傾向を示した。

産業上の利用可能性

本発明のオレフィンオリゴマーの製造方法、及び該方法に用いる還元クロム錯体触媒及び還元クロム錯体の製造方法により、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) のモノマーとして有用なヘキセン-1 とオクテン-1 とを選択的に効率よく製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 電子供与剤の共存下で、酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種を還元剤で、クロムの価数を二価に還元して錯体を得る還元クロム錯体の製造方法。
2. 前記電子供与剤がクロム化合物に対し、モル比で20以上の割合で使用されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の還元クロム錯体の製造方法。
3. 電子供与剤、酸素アニオンを配位子とする三価乃至は六価のクロム化合物から選ばれる少なくとも一種、還元剤及びアルミニウムオキシ化合物を混合することを特徴とする還元クロム錯体触媒の製造方法。
4. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の還元クロム錯体の製造後にアルミニウムオキシ化合物を添加することを特徴とする還元クロム錯体触媒の製造方法。
5. 請求の範囲第3項又は第4項に記載の製造方法を用いて得られた還元クロム錯体触媒の存在下で、オレフィンを反応させることを特徴とするオレフィンオリゴマーの製造方法。
6. 前記オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

7. 前記電子供与剤が環状エーテル類、鎖状エーテル類、環状ビニルエーテル類、鎖状ビニルエーテル類、環状アリルエーテル類、鎖状アリルエーテル類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類及び複素環式化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第5項又は第6項記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

8. 前記電子供与剤がテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、2, 3-ジヒドロフラン及び3, 4-ジヒドロ-2H-ピランからなる群から選ばれることを特徴とする請求の範囲第5項ないし第7項のいずれかに記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

9. 前記電子供与剤がクロム化合物に対して、モル比で20～10000の割合で使用されることを特徴とする請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

10. 前記アルミニウムオキシ化合物が、水／アルミニウム化合物＝0.2～1.1（モル比）であるアルミニウム化合物と水の反応物であることを特徴とする請求の範囲第5項ないし第9項のいずれかに記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

11. 前記アルミニウムオキシ化合物がクロム化合物に対して、モル比で1～10000の割合で使用されることを特徴とする請求の範囲第5項ないし第10項のいずれかに記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

12. 前記還元剤が有機アルミニウムである請求の範囲第5項ないし第11項のいずれかに記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07F11/00, C07C2/32, C07B61/00, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C07F11/00, C07C2/32, C07B61/00, B01J31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 62-265237 (Union Carbide Corp.), November 18, 1987 (18. 11. 87), Claim & US, A, 4668838 & EP, A1, 237079 & CA, A, 1273018	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 28, 1994 (28. 03. 94)

Date of mailing of the international search report

April 19, 1994 (19. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C07F11/00, C07C2/32, C07B61/00,
B01J31/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ C07F11/00, C07C2/32, C07B61/00,
B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-265237 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション), 18. 11月, 1987 (18. 11. 87), 特許請求の範囲 & US, A, 4668838 & EP, A1, 237079 & CA, A, 1273018	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 94

国際調査報告の発送日

19.04.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今村 玲英子

4 H 9 1 6 0

電話番号 03-3581-1101 内線

3444

THIS PAGE BLANK (USPTO